



TITLE:

多価カチオン二次電池正極材料の 反応機構解明

AUTHOR(S):

森, 拓弥

CITATION:

森, 拓弥. 多価カチオン二次電池正極材料の反応機構解明. 京都大学化学
研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 134-
134

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173942>

RIGHT:

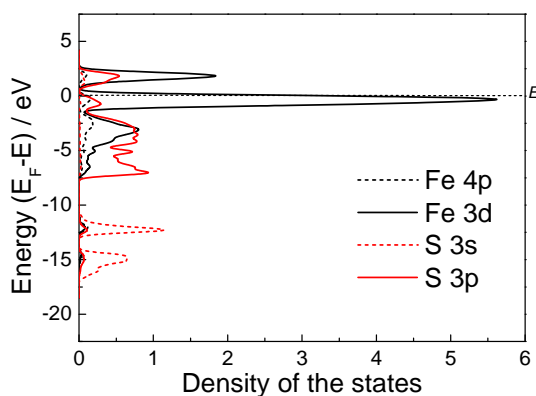
多価カチオン二次電池正極材料の反応機構解明

Reaction mechanisms of the cathode material in multivalent cation batteries

人間・環境学研究科 相関環境学専攻 森 拓弥

多価カチオン二次電池はリチウムイオン二次電池を超える次世代の二次電池として注目されている。中でもアルミニウム二次電池は、アルミニウム金属負極の特性から高容量で低コスト・高安全性の二次電池として期待でき、本研究ではアルミニウム二次電池に注目した。現在、その問題点は主に正極材料にあり、多価のイオンは固相内でのアニオンとのクーロン相互作用が飛躍的に増大するため、固相内拡散経路を必要とするインサージョン化合物の適応は困難である。そこで、本研究では正極内に拡散経路を要さないコンバージョン反応なる反応の進行が予測され、大容量、低コスト化が見込める FeS_2 に注目した。本研究では、 FeS_2 二次電池の充放電反応メカニズムの解明をその電子構造変化に着目し、X 線吸収分光 (XAS) 測定および第一原理計算を用いた XAS シミュレーションを試みた。

充放電時における FeS_2 の電子構造の変化を明らかにするために、 FeS_2 の部分状態密度 (PDOS) を計算し、 FeS_2 の Fe K-edge XAS シミュレーションを行った結果、実験により得られたスペクトルと特徴的な構造がほぼ一致した。 FeS_2 の Fe K-edge XAS では、Fe 3d への遷移と S 3p と混成した Fe の電子軌道への遷移に由来したピークが観測されることが提案されている²。従って、XAS の変化は S の 3p 軌道における変化が支配的に生じており、放電反応における電子授受は S を中心として生じていると考えられる。さらに、計算で得られた PDOS (Fig.1) には、フェルミ準位近傍に S の 3p 軌道の電子が多く存在するために、S の 3p 軌道での変化が支配的に生じている様子が示されている。従って、XAS の変化には、Fe 3d 軌道の寄与が少ないことがわかる。今後、Fe-S 系化合物の XAS シミュレーションによる生成物の同定を進めて行く予定である。

Fig. 1. Partial electronic density of the state of the FeS_2 .

発表論文

なし

参考論文

[1] N. Koura *et al.*, *Electrochemistry*, **49**, 761 (1981).[2] M. Womes *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 345 (1997)..